

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(11) **DE 3941861 C1**

(51) Int. Cl. 5:

**B01D 67/00**

B 01 D 69/10  
// B01D 71/56, 71/36,  
71/38, 71/10, 71/68,  
71/26

- (21) Aktenzeichen: P 39 41 861.8-44  
(22) Anmeldetag: 19. 12. 89  
(43) Offenlegungstag: —  
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 18. 4. 91

**DE 3941861 C1**

**BEST AVAILABLE COPY**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Sartorius AG, 3400 Göttingen, DE

(72) Erfinder:

Hoffmann, Jürgen, Dr., 3414 Hardegsen-Ellierode,  
DE; Wünn, Eberhard, 3400 Göttingen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 32 20 570

(54) Verfahren zur Herstellung von Membranen, Membranelementen und Verwendung von Membranen und  
Membranelementen für die Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung

Membranen für die Pervaporation, Dampfpermeation und  
Gastrennung werden dadurch hergestellt, daß auf einer Sei-  
te einer porösen polymeren Trägerschicht durch thermische  
und/oder chemische Strukturkompaktierung dieser Träger-  
schicht ohne Zugabe eines zusätzlichen Polymers eine sepa-  
rationswirksame nicht poröse konvektiv undurchlässige  
Schicht erzeugt wird.

**DE 3941861 C1**

## Beschreibung

Membranen für die Separationsverfahren Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung sind dadurch zu charakterisieren, daß die separationswirksame Schicht nicht porös ist, also konvektiv undurchlässig ist. Der erreichbare Permeatfluß ist indirekt proportional zur Dicke der separationswirksamen Schicht, so daß es von wirtschaftlichem Vorteil ist, wenn diese Schicht bei einem optimalen Trennfaktor möglichst dünn gehalten werden kann. In jedem Fall ist es aber erforderlich, daß die nicht poröse Schicht im Sinne eines konvektiven Flusses homogen dicht bzw. fehlstellenfrei ist. Dies läßt sich durch sogenannte Druckhaltetests bzw. Diffusionstests mit geeigneten Testgasen auch bei großflächigen Modulen relativ leicht überprüfen.

Als Trennfaktor dieser Membranen bezeichnet man den Quotienten aus dem Mengenverhältnis der Komponenten im Permeat und dem analogen Mengenverhältnis im Retentat. Es gibt sowohl Anwendungen, bei denen eine hohe Selektivität erforderlich ist, als auch Anwendungen, bei denen zu Gunsten eines höheren Permeatflusses auf hohe Selektivität verzichtet werden kann, weil bei diesen Trennproblemen z. B. nur das Retentat interessiert oder die Anwendung eines schonenden Verfahrens im Vordergrund steht.

Membranen für die Separationsverfahren Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung sind entweder homogene, selbsttragende Filme bzw. dünne Folien oder sogenannte Komposit- oder Verbund-Membranen, wie sie z. B. aus der DE-OS 32 20 570 bekannt sind.

Selbsttragende Filme z. B. aus Celluloseacetat, Cellulosehydrat, vernetztem Polyvinylalkohol, Polypropylen, Polyethylen, PTFE, PVDF, Polyamid, Silikongummi usw. haben i. a. den Nachteil, daß sie relativ dick sind (30 – 300 µm) bzw. in sehr dünner Form kaum zu handhaben und häufig mechanisch so instabil sind, daß eine Verarbeitung zu stabilen Produkten für obige Separationsverfahren nicht möglich ist.

Bei Komposit-Membranen wird diese Problematik dahingehend gelöst, daß man den separationswirksamen Film z. B. auf eine poröse Mikrofiltrations- oder Ultrafiltrationsmembran aufbringt, die ihrerseits durch ein Gewebe oder Vlies unterstützt oder verstärkt sein kann. Die Verstärkung kann auch in die Trägermembran integriert sein, d. h. das Verstärkungsmaterial wird dann von der Membranmatrix umhüllt.

Die hier genannte Trägermembran wird im folgenden poröse Trägerschicht genannt. Die beschriebene Verstärkung der Trägermembran wird als Stützschicht bezeichnet.

Die Herstellung solcher Komposit-Membranen erfolgt in mehreren Schritten und ist in der DE-OS 32 20 570 ausführlich beschrieben.

Limitierend bei diesen Membranen ist, daß die Art der porösen Trägerschicht und Stützschicht nicht frei wählbar sind und daß diese erhebliche Auswirkungen auf die Leistungs- und Einsatzfähigkeit der Gesamtmembran haben.

Bei den bekannten Herstellverfahren wird die poröse Trägerschicht mit der filmbildenden Substanz, zunächst meist in Form einer Lösung, beschichtet. Diese Schicht härtet dann durch physikalische oder chemische Beeinflussung (Temperatur, Plasmabehandlung, strahlenchemische Behandlung usw.) aus und bildet die separationswirksame Schicht.

Die poröse Trägerschicht und die Stützschicht müssen also nicht nur im Hinblick auf das Leistungsvermö-

gen sondern auch bezüglich des Herstellverfahrens ausgesucht werden, was zu verfahrenstechnischen Schwierigkeiten oder Leistungseinbußen führen kann.

Anwendungsbezogen wirkt sich dies besonders im Hinblick auf das Quell-Schrumpfverhalten, die Chemikalienstabilität und die Thermostabilität der Gesamtmembran aus.

Auch können sich diese Bestandteile negativ bei der Verarbeitung solcher Membranen zu großflächigen Modulen erweisen (Verschweißbarkeit, Knickfestigkeit usw.) oder zu Problemen beim Abdichten von Filterzuschnitten führen.

Ein weiterer wichtiger Faktor ist, daß die Porosität bzw. die Porengröße der porösen Trägerschicht nicht frei wählbar ist, weil ein Eindringen des den Film erzeugenden Mediums in die Poren vermieden werden muß, wenn ein homogener Film erzeugt werden soll. Eine feinporige Membran ist deshalb als poröse Trägerschicht von Vorteil. Auch die Filmdicke selbst ist für eine gegebene poröse Trägerschicht durch den beschriebenen Effekt somit nicht frei wählbar. Andererseits hat die Porosität bzw. die Porengröße der porösen Trägerschicht einen erheblichen Einfluß auf die Permeatleistung der Komposit-Membran, weil die Gefahr der sogenannten Kapillarkondensation mit abnehmender Porosität wächst. Die Kapillarkondensation verhindert den Dampfaustrag aus der Membran und führt so zu einer drastischen Reduzierung des Permeatflusses.

Die Erfahrung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von nicht porösen Membranen für die Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung zu entwickeln, die die aufgeführten Nachteile bei der Produktion, der Verarbeitung und der Anwendung minimiert und gleichzeitig die Möglichkeit bietet, maßgeschneiderte Membranen für die obigen Anwendungen herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfahrungsgemäß dadurch gelöst, daß definiert hergestellte poröse unverstärkte, unterstützte oder verstärkte poröse Trägerschichten ohne Aufbringung eines zusätzlichen Fremdmaterials in einfacher Weise auf einer Seite zu einer nicht porösen Schicht verfilmt werden, die andere Seite der porösen Trägerschicht jedoch noch die ursprüngliche poröse Struktur behält.

Die konvektiv undurchlässige, nicht poröse Schicht auf einer Seite der erfahrungsgemäß hergestellten Membran wird in der Weise geschaffen, daß die poröse Struktur in einen flüssigen Zustand überführt wird, in welchem das Polymer der porösen Trägerschicht verläuft und die Poren geschlossen werden, worauf das verlaufende Material verfestigt wird. Durch diesen Vorgang, der nachfolgend als Verfilmung bezeichnet wird, wird die poröse Struktur bis zu einer gewünschten Tiefe der porösen Trägerschicht konvektiv undurchlässig, während jedoch auf der gegenüberliegenden Seite die poröse Struktur erhalten bleibt.

Eine Möglichkeit der Verfilmung besteht darin, einen Strahl eines Gases mit einer Temperatur, die oberhalb der Erweichungs- bzw. Schmelztemperatur des Polymers der porösen Trägerschicht liegt, in einer der zu verfilmenden Stelle entsprechenden Breite auf einer Seite der porösen Trägerschicht einwirken zu lassen.

Eine kontinuierliche Arbeitsweise bei der Herstellung ist möglich, wobei in Abhängigkeit von der gewünschten Verfilmungstiefe die Geschwindigkeit, mit der sich die Bahn der porösen Trägerschicht an der Düse aus welcher der Gasstrahl austritt vorbewegt, der Abstand der Austrittsstellung der Düse zu der Bahn der

BEST AVAILABLE COPY

porösen Trägerschicht, die Temperatur des Gasstrahls und die Geschwindigkeit des Gasstroms gewählt werden.

Vorzugsweise läßt sich die Verfilmungstiefe dadurch steuern, daß die Bahn der porösen Trägerschicht auf der Einwirkung des Gasstrahls entgegengesetzten Seite sich in Kontakt mit einer wärmeleitenden Unterlage befindet, da auf diese Weise ein die Verfilmungstiefe steuernder Temperaturgradient eingestellt werden kann.

Vorzugsweise wird der heiße Gasstrom in einem Winkel zwischen 45° und 135° auf die Bahn der porösen Trägerschicht gerichtet und entströmt einer Schlitzdüse, deren Breite der Abmessung des zu erzeugenden verfilmten Abschnitts entspricht. Wegen der hohen Matrixporosität von porösen Trägerschichten erfolgt durch die Verfilmung eine Dickenabnahme.

Um eine Faltenbildung des zu behandelnden Materials im Bereich des Gasstromes mit der Folge der unkontrollierten Durchschmelzung der porösen Trägerschicht zu vermeiden, ist es zweckmäßig, die Bahn der porösen Trägerschicht unter einer hohen Zugspannung von beispielsweise 20 N/m zu halten, was bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise durch eine entsprechende Einstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zugwälze(n) bewirkt wird, während bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise die porösen Trägerschicht beispielsweise in einen Spannrahmen eingespannt wird. Diese Einwirkung einer Zugspannung kann auch bei der weiter unten beschriebenen Variante der Einwirkung eines Lösungsmitteldampfes zweckmäßig sein. Die Fixierung kann auch in der Weise erfolgen, daß das wärmeleitende Material, das die Rückseite der porösen Trägerschicht kontaktiert, mit einer Vielzahl kleiner Löcher versehen ist, an die ein Unterdruck angelegt wird, wodurch eine Fixierung der Filterbahn bewirkt wird.

Das verwendete Gas besteht vorzugsweise aus Luft, kann jedoch bei sauerstoffempfindlichen Materialien auch aus einem Inertgas, wie Stickstoff, Argon etc. bestehen, wobei dann die Verfilmung sowohl in offenen als auch in gekapselten Apparaturen stattfinden kann. Für die meisten thermoplastischen Materialien, aus denen die porösen Trägerschichten im unmodifiziertem Zustand bestehen, ist jedoch Luft geeignet.

In den meisten Fällen ist die Verfilmung durch Aufblasen eines heißen Gases der unten beschriebenen Methode des Aufblasens eines Lösungsmitteldampfes vorzuziehen, da keine Maßnahmen zur Entfernung der eingesetzten Lösungsmittel erforderlich sind und auch keine Umweltprobleme bzw. Arbeitsschutzprobleme auftreten. Auch ist die im folgenden beschriebene Methode nicht so universell, weil für jedes Polymer ein spezielles Verfilmungsmedium gefunden werden muß, welches häufig aggressive und giftige Chemikalien enthalten kann. Andererseits lassen sich nur so auch bestimmte Duroplaste anlösen und verfilmen.

Der flüssige Zustand des Polymermaterials auf einer Seite der Bahn der porösen Trägerschicht kann erfindungsgemäß in der Weise erzeugt werden, daß der Dampf eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches für das Polymermaterial der porösen Trägerschicht gezielt auf die zu verfilmende Fläche auf einer Seite der porösen Trägerschicht einwirkt gelassenen und das Polymermaterial der porösen Trägerschicht bis zu der gewünschten Tiefe gelöst wird. Nach dem Verlaufen wird der Film durch Abkühlung verfestigt und das enthaltene Lösungsmittel, vorzugsweise durch Verdampfen und/oder Herauswaschen, entfernt.

Der Lösevorgang kann dadurch dosiert werden, daß dem Dampf des Lösungsmittels für das Polymermaterial ein Nichtlösungsmittel für dieses Material in Dampfform zugemischt wird, das dann nach dem Auftreffen auf die eine Seite der porösen Trägerschicht ebenso wie das Lösungsmittel kondensiert und eine vermindernde Lösewirkung auf das Polymermaterial hat. Besonders vorteilhaft ist es, zur Dampferzeugung ein azeotropes Gemisch von Löse- und Nichtlösemittel zu verwenden, weil dann die Zusammensetzung des Gemisches im Dampferzeuger konstant bleibt.

Diese Verfilmungsvariante der Einwirkung von Lösungsmitteldampf bzw. eines Gemisches aus Lösungsmitteldampf und Nichtlösungsmitteldampf wird vorzugsweise kontinuierlich in der Weise durchgeführt, daß die Bahn der porösen Trägerschicht an einer Öffnung vorbeigeführt wird, aus der ein gezielter Strom eines Lösungsmittel- und gegebenenfalls Nichtlösungsmitteldampfes auf den zu verfilgenden Bereich der porösen Trägerschicht unter solchen Bedingungen bezüglich des Abstandes der Düse zu der Filterbahn, der Temperatur und Konzentration des Lösungsmitteldampfes bzw. Nichtlösungsmitteldampfes sowie der Einwirkungszeit gerichtet wird, daß das Polymer der porösen Trägerschicht bis zu der gewünschten Tiefe aufgelöst wird und verläuft, worauf anschließend das in dem gebildeten Film enthaltene Lösungsmittel und gegebenenfalls Nichtlösungsmittel entfernt wird, beispielsweise durch Aufblasen eines vorzugsweise erwärmten Gasstromes, insbesondere Luftstromes, oder durch Auswaschen. Auf diese Weise wird eine fehlstellenfreie, d. h. lochfreie, integrale Filmschicht auf einer Seite der porösen Trägerschicht, die konvektiv undurchlässig ist, erzeugt, wobei wegen der hohen Matrixporosität von porösen Trägerschichten durch die Verfilmung eine Dickenabnahme der Filterbahn erfolgt.

Als Lösungsmittel bzw. Nichtlösungsmittel kommen diejenigen Substanzen in Frage, die dafür bekannt sind, daß sie für das jeweils eingesetzte Polymermaterial ein gutes Lösungsmittel bzw. Nichtlösungsmittel sind. Im Falle von Nylonfiltern kann man beispielsweise heiße Dämpfe von Ameisensäure oder Salpetersäure als Lösungsmitteldämpfe verwenden.

Durch diese oben beschriebenen Verfilmungsverfahren lassen sich homogene, konvektiv undurchlässige Filme in Dicken zwischen 1 bis 30 µm erzeugen. Je nach der Porosität der porösen Trägerschicht reduziert sich dabei die Dicke der Trägerschicht um ca. 2 bis 35%.

Die poröse Trägerschicht kann zusätzlich auf eine Stützschicht auflaminert sein bzw. kann diese Stützschicht in die poröse Trägerschicht von porösen Trägermembranen so integriert sein, daß sie von der Polymermatrix umhüllt wird.

Die Stützschicht ist ein grob poröser Körper, meist in Form eines Vlieses oder Gewebes.

Diese Stützschicht kann aus Kunststoff oder Metall sein.

Das Material der Stützschicht wird zum einen auf die Eigenschaften des Polymermaterials der porösen Trägerschicht abgestimmt. Dies gilt vor allem im Hinblick auf das Quell-Schrumpfverhalten, die Thermostabilität, die Chemikalienstabilität und die Reaktivität mit Modifizierungsmedien.

Zum anderen kann die Stützschicht so gewählt werden, daß sie den Separationsprozeß selbst beeinflussen kann. Leitfähige Polymere und Metalle sowie andere Stoffe, die sich elektrisch (Induktion) durch Mikrowellenanregung oder über die Wärmeleitfähigkeitseigen-

schaften beheizen lassen, können z. B. in Form von Geweben oder Vliesen in die Matrix der porösen Stützschicht so integriert werden, daß sie vom Polymer der porösen Stützschicht umhüllt werden. Durch kontrollierte Beheizung einer solchen Stützschicht in einer nach den oben beschriebenen Methoden hergestellten Membran, läßt sich der Separationsprozeß beschleunigen, ohne daß das gesamte Flüssigkeitsgemisch aufgeheizt werden muß (Energieverbrauch, Schädigung von Inhaltsstoffen des zu behandelnden Mediums). Durch die Beheizung wird die Gesamtmembran erwärmt und separationsspezifische Umwandlungswärme, die normalerweise der Membran entzogen wird, kann kompensiert werden. Die Diffusionsgeschwindigkeiten erhöhen sich und die Gefahr einer Kapillarkondensation wird minimiert, wodurch sich der Massenfluß erheblich erhöhen läßt.

Für andere Anwendungen kann es von besonderem Vorteil sein, wenn das Polymermaterial der porösen Trägerschicht und der Stützschicht identisch bzw. aus der gleichen Stoffklasse sind. Bezogen auf spätere Modifizierungsreaktionen ist jeweils zu berücksichtigen, ob die Stützschicht auch modifiziert wird oder nicht. Wie in Beispiel 3 beschrieben, kann es verarbeitungstechnisch von Vorteil sein, wenn z. B. die Stützschicht von vornherein aus dem Polymer besteht in das die poröse Trägerschicht erst nach der Verfilmung in einem zusätzlichen Modifizierungsschritt übergeführt wird.

Als Polymer für die porösen Trägerschichten kommen alle Thermoplaste und Duroplaste in Frage, aus denen sich poröse Trägerschichten herstellen lassen und die sich nach einem der obengenannten Verfahren verfilmen lassen. Dies gilt auch für Polymere, die anteilig die Pervaporation fördernde Füllstoffe (z. B. Zeolithe) enthalten.

Die poröse Trägerschicht kann vom Typ her bzw. der Porosität und Abscheidscharakteristik her eine Ultrafiltrationsmembran, eine Mikrofiltrationsmembran, ein Filtervlies oder Filtergewebe sein. Dabei treten bezogen auf die Membranen aber Qualitätsansprüche wie absolute Abscheiderate, absoluter Cut Off, Sterilfiltrationsvermögen, Hautbildung usw. in den Hintergrund. Als Herstellverfahren kommen alle bekannten Verfahren für poröse Membranen (Fällbad-, Verdunstungs-, Reck-, Extruderverfahren ...), Vliese (z. B. kalandrierte Stapelvliese) und Gewebe in Frage.

Eine weitere Variante sind poröse Stützschichten, die durch einen Sinterprozeß erzeugt werden.

Bei den Filtergeweben bewähren sich besonders Gewebe mit Maschenweiten zwischen 10 und 20 µm. Bei Filtervliesen eignen sich besonders kalandrierte Typen mit Abscheideraten von 0,5 bis 10 µm. Die Porengröße der Mikrofilter können im Bereich 0,05 bis 20 µm liegen, der Cut Off von Ultrafiltern im Bereich von 5000 bis 500 000 Dalton. Bei porösen Trägerschichten, die durch einen Sinterprozeß erzeugt werden, sollte die mittlere Porengröße 0,1 bis 20 µ betragen.

Ist eine der Oberflächen der porösen Trägerschicht ganz oder teilweise mit einer Haut bedeckt oder besitzt sie eine sogenannte Skinschicht, so wird bevorzugt diese Seite verfilmt. Bei asymmetrisch porösen Trägerschichten wird bevorzugt die Seite mit den feineren Poren verfilmt.

Die nach den erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen können nachträglich einer chemischen, strahlenchemischen oder physikalisch-chemischen (Plasmabehandlung, Temperatur) Modifikationsbehandlung unterzogen werden. Diese kann nur eine Seite

oder beide Seiten der Membran betreffen und kann im nicht konfektionierten oder konfektionierten (z. B. eingebaut in ein Modul) erfolgen. Auch können beide Seiten unterschiedlich modifiziert werden. Insbesondere bei Modifizierung der separationsaktiven nicht porösen Schicht lassen sich somit auf der Oberfläche äußerst dünne hochselektive Schichten erzeugen. Natürlich lassen sich selektive Schichten auf einer verfilmten Oberfläche auch nach der herkömmlichen Methode der Aushärtung aufgetragener Polymerlösungen erzeugen, die auf den geschlossenen Film der porösen Trägerschicht aufgetragen werden. Da die Gefahr des Eindringens in die Poren der porösen Trägerschicht entfällt, kann die Schicht der Polymerlösung sehr dünn gestaltet werden. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß eine Verankerung der selektiven Separationsschicht mit der porösen Trägerschicht nicht mehr möglich ist und die Haftung über Lösungsmittelkomponenten, die den Film der porösen Trägerschicht anlösen oder eine geeignete Haftmittlung erfolgen muß.

Die nach den erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen lassen sich unter Beibehaltung bekannter Verarbeitungstechniken in diverse Modulkonfigurationen einbauen. Beispiele solcher Module, in denen die Membranen in plissierter Form eingebaut werden, sind in der DE-OS 38 05 361 und DE-OS 39 16 744 der Anmelderin beschrieben.

Am Beispiel mikroporöser Polyamidmembranen soll gezeigt werden, daß beide Methoden zu konvektiv un-durchlässigen Membranen führen. Es wird gleichzeitig demonstriert, daß eine Membranunterstützung bzw. integrierte Membranverstärkung so gewählt werden kann, daß die Verfahren ebenfalls angewandt werden können und daß einzelne Fehlstellen erkannt und nachträglich verfilmt werden können.

#### Beispiel 1 — Heißgasverfilmung

Eine 320 mm breite Bahn einer unverstärkten mikroporösen Polyamidmembran (nomineller Porendurchmesser 0,45 µm) wird mit einer Bahngeschwindigkeit von 1500 mm/min und einer Bahnspannung von 20 N/m um eine Edelstahlwalze von 50 mm Durchmesser (Mantelstärke 5 mm, ungekühlt, bei Raumtemperatur) so geführt, daß die Rollenumschlingung 150° beträgt.

Ein schwingungsfest montiertes Heißluftgerät wird so vor der laufenden Bahn plaziert, daß der Abstand zwischen aufgesteckter Schlitzdüse (260 x 1 mm) und Oberfläche der mikroporösen Bahn 1,5 mm beträgt. Der 320°C heiße Luftstrom trifft in einem Winkel von 90° auf die Oberfläche des die Edelstahlwalze umschlingenden Filters. Die Dicke des erzeugten Films wird im REM mit 10–13 µ gemessen.

Aus der so einseitig verfilmten Filterbahn wurden ohne weitere Nachbehandlung Filter mit einem Durchmesser von 142 mm gestanzt und mit dem Film nach oben in einem Edelstahlfiltrationsgerät eingespannt, wodurch die Permeatseite hermetisch von der Retentatseite abgedichtet wurde. Die Filmseite wurde mit einem Preßluftdruck von 2 bar beaufschlagt. Innerhalb von 5 Minuten konnte keine meßbare Luiddiffusion auf der Permeatseite gemessen werden.

#### Beispiel 2 — Lösungsmitteldampfverfilmung

4 kg 77,5%ige Ameisensäure wird in einem 6-1-Planschliffrundkolben (Mittelhals-Planschliffdeckel) in einer 1-kW-Heizhaube mit 0,6 kW Leistungsaufnahme bis

BEST AVAILABLE COPY

zum Sieden erwärmt. Das Wasser/Säure-Dampfgemisch besteht wie die siedende Lösung zu 77,5% aus Ameisensäure und zu 22,5% aus Wasser (Azeotropzusammensetzung). Das entweichende Dampfgemisch wird durch einen Zweihalsaufsatz (NS 29) mit parallelem 220 mm auseinanderstehenden Hälsen geführt. Ein aus PTFE gefertigter Block (120 x 280 x 25 mm L x B x H) mit 5 mm breitem, in Laufrichtung der Filterbahn hinten offenem Dampfraum in den Maßen 110 x 265 x 5 mm wird als Auflagefläche für den zu behandelnden porösen Film auf die Öffnungen des Zweihalsaufsatzes gesteckt. Eine 300 mm breite Bahn einer PETP-vliesverstärkten mikroporösen Polyamidmembran (nominaler Porendurchmesser 0,2 µm) wird mit einer Bahngeschwindigkeit von 1200 mm/min und einer Bahnspannung von 20 N/m unmittelbar über den Versuchsaufbau geführt.

Zur Entfernung der in der verfilmten Fläche enthaltenen Ameisensäure wird die Membranbahn durch ein wäßriges Spülbad und anschließend über eine Trocken-trommel geführt und aufgewickelt.

Die Dicke des erzeugten Filmes wird im REM mit 10 µm gemessen. Wie in Beispiel 1 wurden Filterronden mit 142 mm vermessen. Auch hier konnte die Integrität des homogenen Films festgestellt werden. Ausgesuchte Filterronden, die punktförmige Defekte aufwiesen, welche durch Überschichtung der Filmseite mit Isopropanol und Druckbeaufschlagung aus Richtung der Permeatseite durch aufsteigende Gasbläschen lokalisiert werden konnten, konnten durch eine ein- oder beidseitige Behandlung der Defektzonen mittels lokaler Ameisensäuredampfverfilmung oder Heißgasverfilmung in einen integeren Zustand übergeführt werden.

Weiterhin wurde zur Erzeugung von Einheiten mit größerer Filterfläche die Filterbahn zusammen mit zusätzlichen Stütz- und Schutzschichten plissiert und aus einem geschlossenen Plissierzylinder Filterkerzen bekannter Bauart mit 0,6 m<sup>2</sup> Filterfläche gefertigt. Die Integritätstest mit diesen Kerzen ergaben, daß die Filmschicht fehlstellenfrei war. Eine bei diesen großen Flächen aufgetretende Diffusion ist zweifelsfrei nicht auf einen konvektiven Fluß durch Fehlstellen im Membranfilm zurückzuführen, sondern ein dem Druckgradienten folgender rein diffusiver Stoffaustausch. Bei diesem letzten Experiment zeigte sich auch, daß sich Verarbeitungstechnologien zur Verarbeitung mikroporöser Membranfilter auch auf die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen übertragen lassen.

In einem dritten Beispiel soll anhand einer Heißgasverfilmung von zellwollgewebeverstärkten Celluloseacetatfiltern gezeigt werden, wie eine nachträgliche Modifizierung der nach den erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranen erfolgen kann.

#### Beispiel 3 – Heißgasverfilmung

Eine 320 mm breite Bahn einer zellwollgewebeverstärkten mikroporösen Celluloseacetatmembran (nominaler Porendurchmesser 0,2 µm) wird mit einer Bahngeschwindigkeit von 1500 mm/min und einer Bahnspannung von 20 N/m um eine Edelstahlwalze von 50 mm Durchmesser (Mantelstärke 5 mm, ungekühlt, bei Raumtemperatur) so geführt, daß die Rollenumschlingung 150° beträgt.

Ein schwingungsfest montiertes Heißluftgerät wird so vor der laufenden Bahn plaziert, daß der Abstand zwischen aufgesteckter Schlitzdüse (260 x 1 mm) und Ober-

fläche der mikroporösen Bahn 1,5 mm beträgt. Der 320°C heiße Luftstrom trifft in einem Winkel von 90° auf die Oberfläche des die Edelstahlwalze umschlingenden Filters. Die Dicke des erzeugten Films wird im REM mit 10 – 15 µm gemessen.

Aus der so einseitig verfilmten Filterbahn wurden ohne weitere Nachbehandlung Filter mit einem Durchmesser von 142 mm gestanzt und mit dem Film nach oben in einem Edelstahlfiltrationsgerät eingespannt, wodurch die Permeatseite hermetisch von der Retentatseite abgedichtet wurde. Die Filmseite wurde mit einem Preßluftdruck von 2 bar beaufschlagt. Innerhalb von 5 Minuten konnte keine meßbare Luftpdiffusion auf der Permeatseite gemessen werden.

Ein Teil der so erzeugten Filterbahn wurde durch ein Verseifungsbad (wässrige Ammoniaklösung pH 10,5) geführt. Es wurden Proben mit unterschiedlichem Verseifungsgrad bis zum Cellulosehydrat erzeugt und im getrockneten Zustand als 142 mm-Filter integritätstestet. Durch die Verseifung wurde die Integrität nicht beeinflußt.

Weiterhin wurden aus demselben Ausgangsmaterial, wie in Beispiel 2 beschrieben, Filterkerzen gebaut, die als zusätzlichen Stoff nur Polypropylen enthielten. Diese Filterkerzen wurden ebenfalls mit einem Verseifungsbad behandelt, wobei es möglich war, beide Oberflächen getrennt oder gleichzeitig verseifen zu lassen. Auf diese Weise läßt sich ein Verseifungsgradient über die Dicke der Membran erzeugen, der verfahrenstechnisch z. B. bezüglich der Kapillarkondensation erhebliche Vorteile bringen kann. In voll verseifter Form sind so erzeugte Module äußerst beständig gegenüber organischen Lösungsmitteln und eignen sich z. B. sehr gut für die Entwässerung von Tetrahydroferan.

In zwei weiteren Beispielen wird die Heißgasverfilmung einer Ultrafiltrationsmembran und eines kalandrierten Filtervlieses beschrieben.

#### Beispiel 4 – Heißgasverfilmung

Eine 320 mm breite Bahn einer unverstärkten Polysulfon Ultrafiltrationsmembran mit Cut Off 100 000 Dalton wird mit einer Bahngeschwindigkeit von 1500 mm/min und einer Bahnspannung von 20 N/m um eine Edelwalze von 50 mm Durchmesser (Mantelstärke 5 mm, ungekühlt, bei Raumtemperatur) so geführt, daß die Rollenumschlingung 150° beträgt und die Nicht-Skin-Seite auf der Edelstahlwalze aufliegt.

Ein schwingungsfest montiertes Heißluftgerät wird so vor der laufenden Bahn plaziert, daß der Abstand zwischen aufgesteckter Schlitzdüse (260 x 1 mm) und Skinseite der Ultrafiltrationsmembran 1,5 mm beträgt. Der 300°C heiße Luftstrom trifft in einem Winkel von 90° auf die Oberfläche des die Edelstahlwalze umschlingenden Filters. Die Dicke des erzeugten Films wird im REM mit 3 – 8 µm gemessen.

Aus der so einseitig verfilmten Filterbahn wurden ohne weitere Nachbehandlung Filter mit einem Durchmesser von 142 mm gestanzt und mit dem Film nach oben in einem Edelstahlfiltrationsgerät eingespannt, wodurch die Permeatseite hermetisch von der Retentatseite abgedichtet wurde. Die Filmseite wurde mit einem Preßluftdruck von 2 bar beaufschlagt. Innerhalb von 5 Minuten konnte keine meßbare Luftpdiffusion auf der Permeatseite gemessen werden.

BEST AVAILABLE COPY

## Beispiel 5 – Heißgasverfilmung

Eine 320 mm breite Bahn eines sogenannten Bubble-Point-Vlieses bzw. ein kalandriertes, binderfreies Melt-Blown-Vlies aus Polypropylen mit einer nominellen Porengröße von 1 µm wird mit einer Bahngeschwindigkeit von 1500 mm/min und einer Bahnspannung von 20 N/m um eine Edelwalze von 50 mm Durchmesser (Mantelstärke 5 mm, ungekühlt, bei Raumtemperatur) so geführt, daß die Rollenumschlingung 150° beträgt und die matte, nicht so stark kalandrierte Seite auf der Edelstahlwalze aufliegt.

Ein schwungsfest montiertes Heißluftgerät wird so vor der laufenden Bahn plaziert, daß der Abstand zwischen aufgesteckter Schlitzdüse (260 x 1 mm) und Oberfläche der mikroporösen Bahn 1,5 mm beträgt. Der 250°C heiße Luftstrom trifft in einem Winkel von 90° auf die Oberfläche des die Edelstahlwalze umschlingenden Filters. Die Dicke des erzeugten Films wird im REM mit 10 – 15 µm gemessen.

Aus der so einseitig verfilmten Filterbahn wurden ohne weitere Nachbehandlung Filter mit einem Durchmesser von 142 mm gestanzt und mit dem Film nach oben in einem Edelstahlfiltrationsgerät eingespannt, wodurch die Permeatseite hermetisch von der Retentatsseite abgedichtet wurde. Die Filmseite wurde mit einem Preßluftdruck von 2 bar beaufschlagt. Innerhalb von 5 Minuten konnte keine meßbare Luftdiffusion auf der Permeatseite gemessen werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Membranen für die Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Seite einer porösen polymeren Trägerschicht durch thermische und/oder chemische Strukturkompaktierung dieser Trägerschicht ohne Zugabe eines zusätzlichen Polymers eine separationswirksame nicht poröse konvektiv undurchlässige Schicht erzeugt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die konvektiv undurchlässige Schicht durch Überführen der porösen Struktur einer Trägerschicht in einen flüssigen Zustand, Verlaufen des Polymermaterials unter Schließung der Poren und Verfestigen des verlaufenden Materials (Verfilmung) erzeugt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Zustand der porösen Struktur auf einer Seite der Trägerschicht durch Bildung einer Schmelze infolge des Einwirkenlassens eines heißen Gases erzeugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des heißen Gases über dem Schmelzpunkt des Polymers liegt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß während der Einwirkung des heißen Gases auf die eine Seite der porösen Trägerschicht die dieser Seite entgegengesetzte Seite in Kontakt mit einem wärmeleitenden Material gehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die der Einwirkungsseite des heißen Gases entgegengesetzt der porösen Trägerschicht auf einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Polymeren der Trägerschicht gehalten wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch

gekennzeichnet, daß der flüssige Zustand des Polymers der porösen Trägerschicht auf einer Seite der Trägerschicht durch Bildung einer Lösung infolge des Einwirkenlassens eines Dampfes eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemisches für das Polymer der Trägerschicht erzeugt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Dampf des Lösungsmittels ein Dampf eines Nichtlösungsmittels für das Polymer der Trägerschicht beigemischt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung des Dampfgemisches der des Azeotrops der beiden Komponenten entspricht.

10. Membranen hergestellt nach den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

11. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht mit einer zusätzlichen Stützschicht unterstützt bzw. auf diese auflaminiert ist.

12. Membranfilter nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in die poröse Trägerschicht eine zusätzliche Stützschicht integriert ist.

13. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht und die zusätzliche Stützschicht aus demselben Polymer bestehen.

14. Membranen hergestellt nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht beheizt werden kann.

15. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht aus einem thermoplastischen Polymer besteht.

16. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht aus einem duroplastischen Material besteht, das sich gemäß Ansprüchen 7 bis 9 verfilmen läßt.

17. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 15 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymer ein dem Separationsprozeß förderlicher Füllstoff in solchen Mengen zugesetzt ist, daß eine Verfilmung gemäß Ansprüchen 7 bis 9 möglich ist.

18. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht eine Mikrofiltrationsmembran mit einer Abscheiderate von 0,05 bis 20 µm ist.

19. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht eine Ultrafiltrationsmembran mit einem Cut Off von 5000 bis 500 000 Dalton ist.

20. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht ein Tiefenfiltervlies mit einer Abscheiderate von 0,5 bis 10 µm ist.

21. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht durch einen Sinterprozeß erzeugt wurde und eine mittlere Porengröße von 0,1 bis 20 µm aufweist.

22. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Trägerschicht asymmetrisch ist also zwei Seiten mit unterschiedlicher Porosität aufweist.

23. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die asymmetrische poröse Trägerschicht auf der Seite mit den

BEST AVAILABLE COPY

feineren Poren verfilmt wird.

24. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Verfilmungsprozeß nur eine Seite des Filters physikalisch-chemischen und/oder chemischen Modifikationen unterzogen wird. 5

25. Membranen hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß diese nach dem Verfilmungsprozeß auf beiden Seiten einer zusätzlichen physikalisch-chemischen und/oder chemischen Modifikation unterzogen werden. 10

26. Membranen hergestellt nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß beide Seiten des Filters unterschiedlich modifiziert werden.

27. Membran für die Pervaporation, Dampfpermeation und Gastrennung, gekennzeichnet durch eine poröse polymere Trägerschicht und eine auf einer Seite dieser Trägerschicht aus der Trägerschichtstruktur kompaktierte separationswirksame nicht poröse, konvektiv undurchlässige Schicht. 15 20

28. Verwendung von Membranen nach Anspruch 1 bis 27 zur Herstellung von Separationsmodulen.

29. Verwendung von Separationsmodulen nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß diese in Geräten und Anlagen bei der Gastrennung, Pervaporation und Dampfpermeation Verwendung finden. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY